

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-039277

(43)Date of publication of application : 11.04.1978

---

(51)Int.Cl.

C09K 11/28

// G01T 1/11

---

(21)Application number : 51-113933

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing :

22.09.1976

(72)Inventor : TAKENAGA MUTSUO  
YAMAMOTO OSAMU  
YAMASHITA TADAOKI

---

(54) THERMOFLUORESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title material with good radiation sensitivity which shows the emission spectrum of thermoluminescence in the near ultraviolet region (300W500m $\mu$ ) by adding Cu or Cu and Ag as an activator to a Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> base.

⑬日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—39277

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)4月11日

C 09 K 11/28 //

13(9) C 114.4

6575—4A

G 01 T 1/11

111 J 21

7156—23

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

④熱蛍光材料

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

②特 願 昭51—113933

②発明者 山下忠興

②出 願 昭51(1976)9月22日

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

②発明者 竹永睦生

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

①出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

同 山本理

④代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

熱蛍光材料

2、特許請求の範囲

(1) ほう酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) を主成分とし、  
活性化剤として少なくとも銅 (Cu) を添加して  
なる熱蛍光材料。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の熱蛍光材料にお  
いて、活性化剤として銅 (Cu) 及び銀 (Ag) を  
添加してなる熱蛍光材料。

(3) 特許請求の範囲第1項記載の熱蛍光材料にお  
いて、活性化剤として銅 (Cu) を0.002wt%  
～1.0wt% 添加してなる熱蛍光材料。

(4) 特許請求の範囲第2項記載の熱蛍光材料にお  
いて、活性化剤として銅 (Cu) を0.002wt%  
～1.0wt%、銀 (Ag) を0.002wt%～1.2wt  
% 添加してなる熱蛍光材料。

3、発明の詳細な説明

本発明は熱ルミネッセンス線量計等に用いる熱  
蛍光材料に関し、熱ルミネッセンス発光スペクト

ルが近紫外域 (300～500nm) にあり、か  
つ放射線感度の良好な熱蛍光材料を得ることを目  
的とするものである。

熱ルミネッセンス線量計 (TLD) は人体等の  
生体組織の受けた放射線吸収線量を測ることが多  
く、したがって、熱蛍光材料としては、その実効  
原子番号  $Z_E$  が生体のそれ ( $Z_E = 7.4$ ) に近い  
ものが望まれる。 $Z_E$  が生体に最も近い物質とし  
ては  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $Z_E = 7.26$ ) があり、この物質  
をベースとした熱蛍光材料としては  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  :  
Mn 及び  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  : Ag が知られている。しかし、  
この両者の熱ルミネッセンスの発光は近紫外域  
(300～500nm) になく、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  : Mn で  
は約600nmで、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  : Ag では約290  
nmであり、一般の光電子増倍管の受光感度曲線  
より多少ずれており、受光上の損失があった。ま  
た、これら両者の放射線感度は50mR 以上であ  
り、低線量測定という点からは感度不足であった。  
本発明は、このような欠点を改良した新しい熱  
蛍光材料を提供するものであり、本発明の特徴は

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を主成分として、活性化剤として少なくとも銅 (Cu) を添加する点にあり、好ましくは Cu を 0.002 wt% より 1.0 wt% 添加するか、又は  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を主成分として、活性化剤としての Cu を 0.002 wt% より 1.0 wt%、さらに、Ag を 0.002 wt% より 1.2 wt% の範囲で添加するものである。

この熱蛍光材料を用い、放射線量を測定する方法を次に述べる。この蛍光体を粉末のまま、又は耐熱性樹脂あるいはガラスにより素子状に成型した素子を用い、これに放射線を照射して後、適当な方法により、350℃にまで加熱する。加熱するに従って、この熱蛍光材料は熱ルミネッセンスを発するが、これを光電子増倍管により受光し、その積算光電流を読み取る。この熱蛍光材料の熱ルミネッセンス発光量は、後述するように(第5図)被曝放射線量によく比例するため、比例関係から線量を知ることができる。加熱する際に発する熱ルミネッセンス強度を時間又は温度に対してプロットした曲線をグロー曲線と呼称する。この

グロー曲線は熱蛍光材料の特性を表現するために使用される。グロー曲線の高さからは感度が知られる。

本発明にかかる熱蛍光材料の製造方法を説明する。極う酸リチウム原料  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と銅及び銀の酸化物すなわち  $\text{CuO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$  あるいは硫化物すなわち  $\text{CuS}$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$  あるいは塩化物すなわち  $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{AgCl}$  の少量を白金ルツボもしくは磁製ルツボ中で高周波誘導加熱炉、電気炉等で溶融する。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の融点は917℃であり、溶融は950℃前後で5～100分間行う。これを室温まで急冷するとガラス状塊が得られる。ついで、650℃で30分の熱処理を行うと試料は再結晶して失透する。このようにして、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  : Cu 及び  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  : Cu, Ag の熱蛍光材料が得られる。  
〔実施例1〕

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  粉末と  $\text{CuO}$  を Cu について 0.02 wt% になる量を白金ルツボ中で上述の方法で溶融、再結晶を行う。このときのグロー曲線を第1図に示すが、120℃と210℃にピークがある。Cu

濃度を 0.002 wt%, 0.05 wt%, 0.2 wt%, 1.0 wt% とした場合を同図に示す。いずれも210℃のピークは低くなるが、線量計としては十分に使い得るものである。

#### 〔実施例2〕

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  とこれに対して  $\text{CuO}$  を Cu について 0.02 wt% になる量とさらに  $\text{Ag}_2\text{O}$  を Ag についてそれぞれ 0.002 wt%, 0.02 wt%, 0.05 wt%, 0.2 wt%, 1.2 wt% になる量を添加して、実施例1と同様にして得られた結晶のグロー曲線を第2図に示す。Ag を加えることによって185℃の感度が高くなっており、いずれも線量計として十分に使い得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルを第4図(A)に示す。主たる発光は、368 mμ 及び 268 mμ にあり、これらはいずれも光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。

#### 〔実施例3〕

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  とこれに対して  $\text{Ag}_2\text{O}$  を Ag について 0.02 wt% になる量とさらに  $\text{CuO}$  を Cu について

それぞれ 0.002 wt%, 0.02 wt%, 0.05 wt%, 0.2 wt%, 1.0 wt% になる量を添加して、実施例1と同様にして得られた結晶のグロー曲線を第3図に示す。Cu を 0.02 wt% 添加すると感度が高くなっている。他の濃度の場合、感度は少し低下するが、いずれも十分線量計として使い得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルを第4図(B)に示す。主たる発光は368 mμ にあり、光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。また、当該熱蛍光材料のr線量に対する応答の直線性を第5図に示している。直線応答範囲は10 mR から300 R までである。図には、従来より知られた  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  : Mn,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  : Ag の直線性についても併記しているが、当該熱蛍光材料はこれらに対して、約4倍及び約2倍の感度を有している。

本発明の熱蛍光材料は上記のような構成であり、本発明にかかる熱蛍光材料によれば、熱ルミネッセンス発光スペクトルとして、368 mμ にピークを有するものを得ることができ、一般の光電子

増倍管の最適受光感度域であるところの $300\text{m}\mu$ ～ $500\text{m}\mu$ の波長範囲に入れることができるものである。

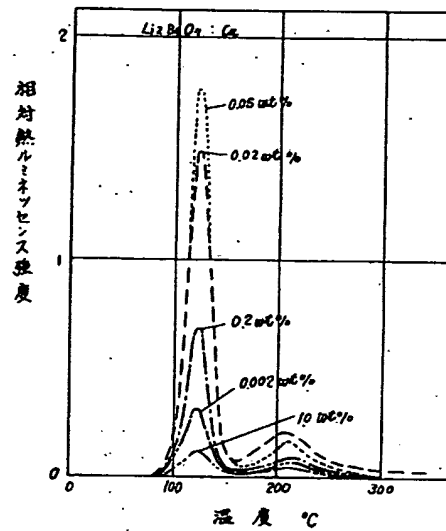
また、放射線感度として、従来の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Mn}$ の4倍以上、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Ag}$ の2倍以上のものを得ることができ、放射線検出感度限界として、 $10\text{mR}$ を達成することができた。これは従来より知られたフィルムパージの感度限界も陵駕するものであり、放射線個人被曝管理等の応用に十分に適用できるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

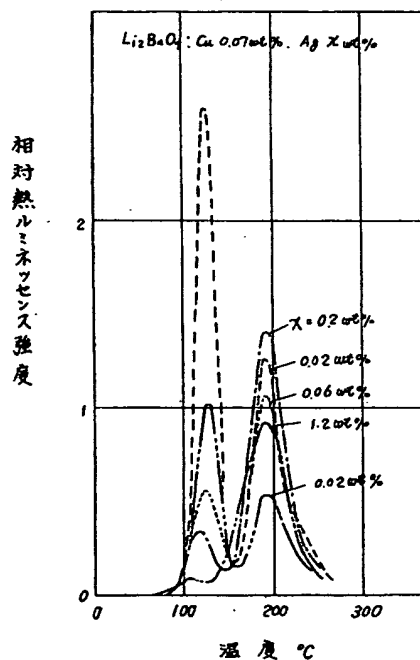
第1図～第3図はそれぞれ本発明の実施例における熱蛍光材料のグロー曲線図、第4図(4)(5)はそれぞれ本発明の実施例の熱ルミネッセンススペクトルを示す図、第5図は本発明の実施例と従来例の $\gamma$ 線量に対する応答を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

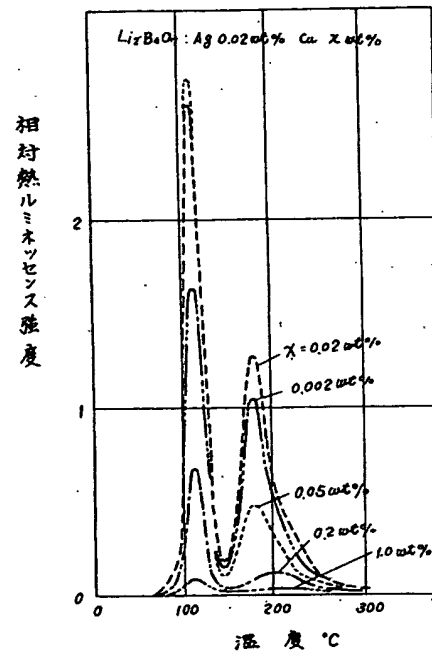
第 1 図



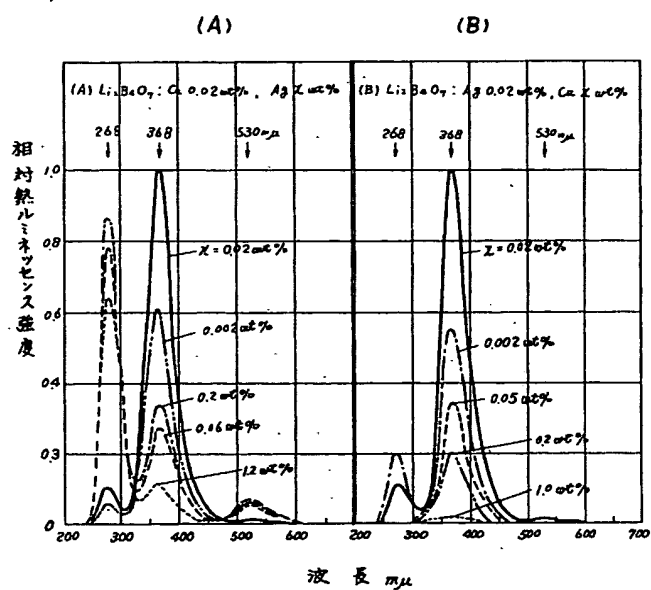
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

